

DERWENT-ACC-NO: 1995-298650

DERWENT-WEEK: 200444

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Abrasion resistant stamper for the mfr. of CD
and other recording discs - comprises e.g. nickel@ base,
oxide modification layer, undercoat of e.g. tungsten@
and diamond-like carbon@ membrane

PATENT-ASSIGNEE: TDK CORP [DENK]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0352477 (December 28, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 3540350 B2	July 7, 2004	N/A
008 B29C 033/38		
JP 07195377 A	August 1, 1995	N/A
005 B29C 033/38		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 3540350B2	N/A	1993JP-0352477
December 28, 1993		
JP 3540350B2	Previous Publ.	JP 7195377
N/A		
JP 07195377A	N/A	1993JP-0352477
December 28, 1993		

INT-CL (IPC): B29C033/38, B29C045/26 , B29L017:00 , G11B007/26

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07195377A

BASIC-ABSTRACT:

Stamper comprises a body contg. 30 wt.% or more of one or more of Ni, Cu and Al, an oxide modification layer formed on the surface in contact with a die, an undercoat contg. one or more of Si, Ti, Ta, Mo and W on the modification layer

and diamond-like carbon membrane on the under coat. Also claimed is the laminate comprising a metal base body contg. 30 wt.% or more of one or more of Ni, Cu, and Al, an oxide modification layer, an undercoat and diamond-like carbon membrane.

USE - Used as a mould matrix to injection mould records, compact discs, photomagnetic discs, optical discs, laser discs.

ADVANTAGE - It has abrasion resistance. It has long life as diamond-like carbon membrane is strongly adhered on the stamper body by the aid of the oxide modification layer and the undercoat.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ABRASION RESISTANCE STAMP MANUFACTURE CD RECORD DISC COMPRISE

NICKEL@ BASE OXIDE MODIFIED LAYER UNDERCOAT TUNGSTEN@

DIAMOND

CARBON@ MEMBRANE

ADDL-INDEXING-TERMS:
COMPACT DISC

DERWENT-CLASS: A32 A89 G06 L03 M13

CPI-CODES: A11-B12A; A11-B12B; A12-L03C; G06-D07; L03-B05; M13-E02; M13-E04;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0323S; 0323U ; 1776P ; 1776U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; P0862 P0839 F41 F44 D01 D63 ; S9999 S1434

Polymer Index [1.2]

017 ; ND05 ; J9999 J2948 J2915 ; J9999 J2904 ; K9416 ; N9999

N6484*R

N6440 ; Q9999 Q8935*R Q8924 Q8855 ; Q9999 Q8946 Q8935 Q8924 Q8855 ; Q9999 Q8888 Q8877 Q8855 ; K9858 K9847 K9790

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-133614

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-195377

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 33/38		8823-4F		
// B 2 9 C 45/26		7415-4F		
B 2 9 L 17:00				

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-352477	(71) 出願人	000003067 ティーディーケー株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月28日	(72) 発明者	中山 正俊 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内
		(72) 発明者	津吉 淳弘 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内
		(72) 発明者	松嶋 康浩 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 スタンパおよび積層構造

(57) 【要約】

【目的】 寿命の長いスタンパと、そのスタンパに好適なDLC積層構造とを提供する。

【構成】 Ni、CuおよびAlの1種以上を30wt%以上含有する金属のスタンパ本体に対し、このスタンパ本体の少なくとも金型取付面に酸化物改質層を形成し、さらにSi、Ti、Ta、MoおよびWの1種以上を含有する下地層を形成し、この上にダイヤモンドライクカーボン薄膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ni, CuおよびAlの1種以上を30 wt% 以上含有する金属のスタンプ本体と、

このスタンプ本体の少なくとも金型取付面に形成された酸化物改質層と、

この酸化物改質層上に設けられたSi, Ti, Ta, MoおよびWの1種以上を含有する下地層と、

この下地層上に設けられたダイヤモンドライクカーボン薄膜とを含有するスタンプ。

【請求項2】 前記酸化物改質層として、前記金属基体表面に、酸素含有量20at% 以上の領域が0.5nm~1μm 存在する請求項1のスタンプ。

【請求項3】 前記酸化物改質層は、熱酸化、プラズマ酸化またはイオン注入によって形成されたものである請求項1または2のスタンプ。

【請求項4】 前記ダイヤモンドライクカーボン膜の厚さが0.1~10μm である請求項1~3のいずれかのスタンプ。

【請求項5】 前記ダイヤモンドライクカーボン膜の屈折率が1.9~2.4であり、ビッカース硬度が800~8000である請求項1~4のいずれかのスタンプ。

【請求項6】 前記下地層に、Si, Ti, Ta, MoおよびWの1種以上が総計で25at% 以上含有されている請求項1~5のいずれかのスタンプ。

【請求項7】 前記下地層の厚さが0.02~5μm である請求項1~6のいずれかのスタンプ。

【請求項8】 前記ダイヤモンドライクカーボン薄膜が、金属元素、Si, N, B, P, OおよびFの1種以上を含有する請求項1~7のいずれかのスタンプ。

【請求項9】 Ni, CuおよびAlの1種以上を30 wt% 以上含有する金属基体上に、請求項1~8のいずれかの酸化物改質層と、下地層と、ダイヤモンドライクカーボン薄膜を有する積層構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、レコード、コンパクトディスク、光磁気ディスク、光ディスク、レーザディスク等を射出成形するための成形母型として使用する寿命の長いスタンプに関する。

【0002】

【従来の技術】レコード、光ディスク等やその基板の製造には、プラスチックを、スタンプを支持した金型キャビティー内に装入し、加圧することにより、成形と同時にスタンプの表面形状を成形品に転写することが行なわれている。

【0003】実際の使用では、金型のキャビティー側表面に、シート状のNi製の金属スタンプを配置し、その周部を同定する。金型は通常、鋼から製作し、これを焼き入れし、高精度に研磨したものなどが使用されている。金型をこのように研磨する理由は、スタンプが熱に

よる伸縮により可動側金型の表面を滑動するためである。例えば熔融樹脂の温度が360℃、可動側金型の表面の温度100℃、樹脂圧力400kg/cm²とすると、スタンプの表面は360℃、金型への取付面は100℃となり、しかも上記圧力で押圧されている。そうするとスタンプは熱と圧力で表面に沿って移動することになる。この結果、上記のような金型を用いて繰り返して成形を行なうと、スタンプの金型への取付面は、摩擦によりショット毎の損傷を受け、亀裂を生じ、成形品の表面に亀裂の痕を転写することになる。

【0004】この際、スタンプはディスク状をなし、かつ中心をある程度の回転が許される程度に拘束されるため成形時の伸縮によるスタンプの局所的な運動は半径方向と回転方向の運動の合成となり、かつ外方ほど大きくなる。外周部の傷の大きさは幅約0.1mm (半径方向) 長さ約1mm (回転方向) にも、かつ使用回数とともに深い傷となる。

【0005】そこで、本発明者らは、特開平2-22012号公報で、Ni製スタンプの金型取付面にダイヤモンドライクカーボン(以下DLC)の薄膜を形成する旨を提案している。この提案によれば耐摩耗性と低摩耗性が得られるが、DLC薄膜の接着強度が不十分であり、スタンプ寿命の面で不十分である。

【0006】そこで、本発明者らは特開平5-117087号、同5-124875号、同5-124825号、同5-117856号等の公報で、プラズマCVDやイオン化蒸着法によるSiC系の薄膜下地層を設け、この上にDLC薄膜を設ける旨を提案している。また、本発明者らは、Journal of the Vacuum Science and Technology Vol.10, P2122~2125で、DLC薄膜の下地層としてMoが好ましい旨を開示している。しかし、これらいずれの下地層でも、Ni, Cu, Al等のスタンプでは十分な耐久性を示すことができない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主たる目的は寿命の長いスタンプと、そのスタンプに好適なDLCの積層構造とを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)~(9)の本発明により達成される。

(1) Ni, CuおよびAlの1種以上を30wt% 以上含有する金属のスタンプ本体と、このスタンプ本体の少なくとも金型取付面に形成された酸化物改質層と、この酸化物改質層上に設けられたSi, Ti, Ta, MoおよびWの1種以上を含有する下地層と、この下地層上に設けられたダイヤモンドライクカーボン薄膜とを含有するスタンプ。

(2) 前記酸化物改質層として、前記金属基体表面に、酸素含有量20at% 以上の領域が0.5nm~1μm 存在する上記(1)のスタンプ。

(3) 前記酸化物改質層は、熱酸化、プラズマ酸化またはイオン注入によって形成されたものである上記(1)または(2)のスタンプ。

(4) 前記ダイヤモンドライクカーボン膜の厚さが0.1~10 μm である上記(1)~(3)のいずれかのスタンプ。

(5) 前記ダイヤモンドライクカーボン膜の屈折率が1.9~2.4であり、ビッカース硬度が800~8000である上記(1)~(4)のいずれかのスタンプ。

(6) 前記下地層に、Si、Ti、Ta、MoおよびWの1種以上が総計で25at%以上含有されている上記

(1)~(5)のいずれかのスタンプ。

(7) 前記下地層の厚さが0.02~5 μm である上記(1)~(6)のいずれかのスタンプ。

(8) 前記ダイヤモンドライクカーボン薄膜が、金属元素、Si、N、B、P、O、Fの1種以上を含有する上記(1)~(7)のいずれかのスタンプ。

(9) Ni、CuおよびAlの1種以上を30wt%以上含有する金属基体上に、上記(1)~(8)のいずれかの酸化物改質層と、下地層と、ダイヤモンドライクカーボン薄膜を有する積層構造。

【0009】

【作用および効果】本発明によると、成形用母型となるNi、Cu、Alのスタンプの摩擦、摩耗を受ける金型への取付面がDLC薄膜により強化されるので、耐摩耗性が向上し、また低摩擦となる。その上で、DLC薄膜はきわめて強固に接着するので、スタンプの耐用寿命が大幅に向上する。

【0010】この場合、本発明では、Ni、Cu、Alのスタンプ本体の表面酸化物改質層の存在を必須とする。特開昭61-174376号公報には、ステンレス銅や鋼にDLC薄膜を形成する際、プラズマ酸化による酸化物改質層を設ける旨が開示されている。しかし、Ni、Cu、Alのスタンプの場合、この酸化物改質層のみではDLC薄膜との接着力向上は十分ではなく、本発明の所定の下地層と併用しないかぎり十分な寿命向上は実現できない。

【0011】上記のとおり、本発明では、下地層のみでも十分な寿命向上は達成されず、本発明の酸化物改質層と下地層との併用によってのみ大幅な寿命向上が実現するのである。この寿命向上は、後述の実施例のデータから明らかであり、酸化物改質層と下地層との寿命向上効果が、Ni、Al、Cuにて相乗的に顕われたものと言える。

【0012】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0013】本発明の積層構造における金属基体、すなわちより具体的にはスタンプ本体は通常Ni製であるが、この他、Al、Cuであってもよく、さらにはN

i、Al、Cuを総計で30wt%以上含有するものであってもよい。

【0014】このスタンプ本体の少なくとも金型取付面には酸化物改質層が設けられる。酸化物改質層はスタンプ本体表面から、0.5nm~1 μm 、より好ましくは1nm~0.3 μm 、特に5nm~0.2 μm の深さで、20at%以上から化学量論組成酸化物の酸素組成量あるいはそれより20at%程度まで大の酸素含有量の領域として存在することが好ましい。薄すぎると実効がなく、厚すぎるとスタンプ本体の特性に影響を与える。このような深さ方向の酸素の分布は、オージェ分光分析やXPS(X線プローブ分光分析)を用いて確認すればよい。

【0015】酸化物改質層を形成するには、熱酸化、プラズマ酸化、イオン注入等いずれを用いてもよい。例えば、Ni基体では以下に行なえばよい。まず、熱酸化の場合には、Ni基体を空気中で300~600℃程度で、10~100時間程度加熱すればよい。このとき、表面が酸化し黒化する。また、プラズマ酸化を行なうにはNi基体をプラズマアッシャー中に入れ、O₂を入れて0.05~1Torr程度の圧力でRF電源100~2000W程度の投入電力で5~60分程度酸化すればよい。さらにイオン注入を行なうには、イオン注入装置にNi基体を入れ、O₂を20~250keV程度に加速しNiの表面を酸化すればよい。

【0016】このような金属酸化物を含有する酸化物改質層の上には、下地層を形成する。下地層は、Si、Ti、Ta、MoおよびWの1種以上を含有する。これら元素の含有量は、総計で下地層中の25at%以上、特に30~100at%であることが好ましい。

【0017】このような元素を含有する下地層組成としては、Si、SiC、アモルファス水素化シリコンa-Si:H、SiO₂等のSiO_x、例えばテトラメトキシシラン等のCVD膜のようなSi-C-HやSi-C-O-H化合物、Si₃N₄等のSiN_x、Ti、TiO₂、TiN等のTiN_x、Ta、Ta₂O₅、Mo、W、WCなどを挙げることができる。そして、下地層はその実効をもたせるために0.02~5 μm 、より好ましくは0.05~3 μm の厚さとするのが好ましい。下地層の形成には、スパッタ法、CVD法、溶射法、イオンプレーティング法を用いることができる。

【0018】このような下地層上には、DLC薄膜が形成される。DLC薄膜は炭化水素を励起し、分解して得た高硬度炭素膜である。炭化水素としては、CH₄、C₂H₆、C₃H₈等の飽和炭化水素、C₂H₄、C₃H₆、C₂H₂等の不飽和炭化水素のいずれを用いてもよい。

【0019】炭化水素を分解するには、例えば特開平4-41672号等に記載されたプラズマCVD法や、特開平1-234396号、同1-234397号、同2-196093号等に記載されたイオン化蒸着法を用い

ることが好ましいが、この他熱フィラメント法、スパッタ法、イオンビーム蒸着法、熱CVD法などを用いてもよく、これらの詳細はダイヤモンド薄膜技術（総合技術センター発行）のP73等に記載されている。なお、プラズマCVD法におけるプラズマは、直流、交流いずれであってもよく、交流としては数Hzからマイクロ波まで可能である。また、ダイヤモンド薄膜技術に記載のECRプラズマも使用可能である。

【0020】このようにして活性種、より好ましくはイオンに分解された炭化水素を堆積する際には、基板としての非堆積物に負のバイアス電圧を印加することが好ましい。バイアス電圧には直流でも交流（例えば50Hz～2.45GHz）でもよい。さらには電圧を印加した電極はプラズマ中のエレクトロンが表面に付着し負の電圧となる。これをセルフバイアス電圧といい、これを利用することもできる。すなわち、電源を印加した電極に発生するセルフバイアスを用いてもよく、電気的に絶縁されている電極に直流または交流の電源を印加すればよい。この方法は、例えば本発明者らの M. Nakayama et al, Journal of the Ceramic Society of Japan Int. Edition Vol 98 607-609 (1990) 等に詳細に記載されている。

【0021】バイアス電圧を例えば-50～-2000Vの範囲で変化させることにより屈折率nが変化する。用いるDLC薄膜の屈折率は1.8～2.4程度、消衰係数kは0～0.02（いずれも波長632.8nm）が好ましい。

【0022】このようにして得られたDLC膜は、巨視的にはアモルファスであるが、微視的にはダイヤモンドに近い結合をもつ。そして、高いビッカース硬度Hvをもつ。本発明ではHvは800～8000であることが好ましい。なお、DLC膜中のH量（FTIRから測定されるCH₂量、CH₃量は、通常0～4×10⁴ cm⁻²程度である。これについては本発明者らの M. Nakayama et al, Japanese Journal of Applied Physics Vol.30 L924-L926 (1991) に説明されてある。このようなDLC膜中には、金属元素、例えばFe、Co、Ni、Al、Cu、Ti、Cr、Mn、Mo、Ta等や、Si、N、B、P、O、Fなどの1種以上が総計35at%以下含有されていてもよい。これらは各種有機金属化合物、シラン化合物、シロキサン化合物、アンモニア、アミン化合物、NO_x、O₂、CO₂、フッ化炭化水素、SiF₄、フォスフィン、ジボラン等を用いてDLC薄膜中に導入可能である。また、金属は電極材料から膜中に導入することも可能である。これらの添加物によっても屈折率を制御することが可能であり、特に屈折率を大きくするためには金属の混入は有効である。

【0023】DLC薄膜の膜厚は0.1～10μmの範囲、特に0.2～2μmの範囲であることが好ましい。

【0024】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明

をさらに詳細に説明する。

【0025】Ni、CiおよびAlの厚さ0.3mmのスタンプを用意した。このスタンプ本体に下記の酸化処理を行なった。

【0026】1) 熱酸化

Niスタンプを空气中500℃で60時間加熱したところ、表面が酸化し黒化した。酸化物改質層はO 50at%であり、その厚さは650Åであった。熱処理温度をかえ、またNiをAl、Cuにかえ、酸化物改質層(O 45at%)の厚さを変化させた。

【0027】2) プラズマ酸化

Niスタンプをプラズマアッシャーに入れO₂を入れ0.5Torrの圧力でRF電源500Wを投入し、10分プラズマ酸化した。表面が酸化し黒化し酸化物改質層はO 54at%であり、その厚さは300Åであった。

【0028】3) イオン注入

イオン注入装置にNiスタンプを入れ、O₂ガスを120keVで加速しNiの表面を酸化した。酸化物改質層はO 55at%であり、その厚さは2000Åであった。

【0029】さらに、下地層として下記の層を形成した。

【0030】1) Siスパッタ膜

Siをターゲットとし、スパッタガスとしてArを用い、RF300W、0.05Torrで10分スパッタした。Siスパッタ膜の膜厚は0.3μmであった。

【0031】2) α-si:H膜

CVD装置にSiH₄を10SCCM導入し、0.1Torrの条件でRF200Wを印加して30分成膜した。α-si:H膜厚は0.11μmであった。

【0032】3) Si-C-O-H膜

CVD装置にテトラメトキシシランを5SCCM導入し、0.05Torrの条件でRF100W印加して10分成膜した。Si-C-O-H膜は0.25μmであった。

【0033】4) TiO₂スパッタ膜

TiO₂をターゲットとし、スパッタガスとしてArを用い、RF250W、0.02Torrで30分スパッタした。膜厚は0.4μmであった。

【0034】5) Ta₂O₅スパッタ膜

Ta₂O₅をターゲットとし、スパッタガスArを用い、RF300W、0.025Torrで25分スパッタした。Ta₂O₅スパッタ膜の膜厚は0.35μmであった。

【0035】6) Moスパッタ膜

Moをターゲットとし、スパッタガスKrを用い、RF350W、0.025Torrで40分スパッタした。Moスパッタ膜の膜厚は1μmであった。

【0036】7) WCスパッタ膜

WCをターゲットとし、スパッタガスArを用い、RF200W、0.03Torrで20分スパッタした。WCスパッタ膜は0.4μmであった。

【0037】また、DLC膜としては下記のを成膜した。

【0038】1) DLC I

CH₄ を原料として10SCCM導入し、反応圧力0.05 Torr、RF500Wの条件で、基板にDCバイアス-500Vを印加しながら30分成膜した。屈折率2.28でHv3200のDLC膜で、膜厚は0.5μmであった。

【0039】2) DLC II

C₂H₄ を原料として10SCCM導入し、反応圧力、0.025TorrでRF600Wを印加した。セルフバイアスは-700Vであった。RFを印加する基板上にサンプルを置き40分成膜した。屈折率2.32でHv4500のDLC膜で膜厚は2μmであった。

【0040】3) DLC III

*イオン化蒸着法を用いフィラメントに25A電流を流し、CH₄ 5SCCMを導入し、圧力0.1TorrにてDCバイアス-600Vを印加し30分成膜した。屈折率は2.35でHv5000のDLC膜で膜厚は1μmであった。

【0041】これら酸化物改質層、下地層およびDLC薄膜を表1のように組み合わせて各種スタンプを得た。得られたスタンプを光磁気ディスク基板用の射出成形装置に組み込んで、射出成形圧力340kg/cm²、温度400℃で繰り返してポリカーボネートの射出成形を行なった。成型基板にTeFeCoの光磁気膜を成膜し、基板に帰因する不良を観察した。不良が発生するに至耐久ショット数を表1に示す。

【0042】

【表1】

*
表 1

スタ ン プ 本 体	酸化物改質層 膜厚 (Å)	酸化法	下地層 材質	下地層 膜厚 (Å)	DLC 膜厚 (μm)	Hv	n	耐ショット数 (枚)
Ni	300	プラズマ	Si	3000	0.5	3200	2.28	100万超
Cu	500	プラズマ	Si	3000	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	300	プラズマ	Si	10000	2.0	4500	2.32	100万超
Al	150	プラズマ	Si	3000	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	650	熱	Si	3000	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	300	プラズマ	Si	3000	1.0	5000	2.35	100万超
Ni	2000	イオン注入	Si	3000	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	300	プラズマ	a-Si:H	1100	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	300	プラズマ	Si-C-O-H	2500	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	300	プラズマ	TiO ₂	5000	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	300	プラズマ	Ta ₂ O ₅	3500	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	300	プラズマ	Mo	10000	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	300	プラズマ	WC	4000	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	—	—	—	—	0.5	3200	2.28	6万
Ni	300	プラズマ	—	—	0.5	3200	2.28	10万
Ni	—	—	Si	3000	0.5	3200	2.28	12万

【0043】表1に示される結果から、酸化物改質層と下地層との併用をきわめて高い相乗作用があらわである。なお、DLC膜中に、各種金属元素、Si、N、

*B、P、O、F等を導入したところ、上記と同等な結果を得た。

※40

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to long La Stampa of the life used as a shaping matrix for carrying out injection molding of a record, a compact disk, a magneto-optic disk, an optical disk, the laser disk, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Imprinting the shape of surface type of La Stampa to mold goods at shaping and coincidence is carried out to manufacture of a record, an optical disk, etc. and its substrate by inserting in plastics in the metal mold mold cavity which supported La Stampa, and pressurizing it.

[0003] In actual use, metal La Stampa, such as sheet-like a product made from nickel etc., is arranged on the mold cavity side front face of metal mold, and the periphery is identified on it. Metal mold usually manufactures from steel, this is quenched, and what was ground with high precision is used. The reason for grinding metal mold in this way is for La Stampa to slide on the front face of movable side metal mold by telescopic motion by heat. For example, if the temperature of melting resin considers as the temperature of 100 degrees C of the front face of 360 degrees C and movable side metal mold, and 400kg/cm² of resin pressure force, the front face of La Stampa becomes 100 degrees C, and, moreover, the clamp face to 360 degrees C and metal mold is pressed by the above-mentioned pressure. When it does so, La Stampa will move along a front face by heat and the pressure. Consequently, when it fabricates repeatedly using the above metal mold, the clamp face to the metal mold of La Stampa will receive the damage for every shot by friction, will produce a crack, and will imprint the marks of a crack on the front face of mold goods.

[0004] Under the present circumstances, since La Stampa is restrained by extent with which nothing is allowed the shape of a disk and a certain amount of rotation is allowed a core, local movement of La Stampa by the telescopic motion at the time of shaping serves as composition of movement of radial and a hand of cut, and the method of outside becomes large. the magnitude of the blemish of the periphery section -- 0.1mm (radial) die length of about 1mm (hand of cut) of **** -- and it becomes a deep blemish with a use count.

[0005] Then, this invention persons are JP,2-22012,A and have proposed the purport which forms the thin film of diamond-like carbon (henceforth, DLC) in the metal mold clamp face of La Stampa made from nickel. According to this proposal, abrasion resistance and low abrasiveness are acquired, but the bond strength of a DLC thin film is inadequate, and inadequate in respect of the La Stampa life.

[0006] Then, this invention persons are official reports, such as JP,5-117087,A, 5-124875, 5-124825, and 5-117856, and have proposed the purport which prepares the thin film substrate layer of the SiC system by plasma CVD or ionization vacuum deposition, and prepares a DLC thin film on this. Moreover, it is this invention persons, Journal of the Vacunm Science and Technology Vol.10, and P2122-2125, and Mo is indicating the desirable purport as a substrate layer of a DLC thin film. However, these neither of the substrate layers can show sufficient endurance at La Stampa, such as nickel, Cu, and aluminum.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The main purpose of this invention is offering long La Stampa of a life, and the laminated structure of suitable DLC for the La Stampa.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (9).

(1) They are one or more sorts of nickel, Cu, and aluminum 30wt(s)% La Stampa containing the La Stampa body of the metal contained above, the oxide reforming layer of this La Stampa body formed in the metal mold clamp face at least, the substrate layer containing one or more sorts of Si, Ti, Ta, Mo, and W which were prepared on this oxide reforming layer, and the diamond-like carbon thin film prepared on this substrate layer.

(2) As said oxide reforming layer, it is oxygen content 20at% to said metal base front face. The above field is 0.5nm - 1 micrometer. La Stampa of the existing above (1).

(3) Said oxide reforming layer is the above (1) or La Stampa of (2) formed of thermal oxidation, plasma oxidation, or an ion implantation.

(4) the thickness of said diamond-like carbon film -- 0.1-10 micrometers it is -- one La Stampa of above-mentioned (1) - (3).

(5) One La Stampa of above-mentioned (1) - (4) whose Vickers hardness the refractive indexes of said diamond-like carbon film are 1.9-2.4, and is 800-8000.

(6) To said substrate layer, one or more sorts of Si, Ti, Ta, Mo, and W are 25at(s)% by the grand total. The above (1) contained above One La Stampa of - (5).

(7) the thickness of said substrate layer -- 0.02-5 micrometers it is -- one La Stampa of above-mentioned (1) - (6).

(8) said -- a diamond -- -like -- carbon -- a thin film -- a metallic element -- Si -- N -- B -- P -- O -- F -- one -- a sort -- more than -- containing -- the above -- (-- one --) - (-- seven --) -- either -- La Stampa .

(9) They are one or more sorts of nickel, Cu, and aluminum 30wt(s)% Laminated structure which has one oxide reforming layer of above-mentioned (1) - (8), a substrate layer, and a diamond-like carbon thin film on the metal base contained above.

[0009]

[Function and Effect] Since the clamp face to the metal mold which receives friction of La Stampa of nickel, Cu, and aluminum used as the matrix for shaping and wear is strengthened with a DLC thin film according to this invention, abrasion resistance improves and it becomes low friction. Since a DLC thin film is moreover pasted up very firmly, the useful life longevity of La Stampa improves sharply.

[0010] In this case, in this invention, existence of the scaling object reforming layer of the La Stampa body of nickel, Cu, and aluminum is recognized indispensable. In case a DLC thin film is formed in stainless steel copper or steel, the purport which prepares the oxide reforming layer by plasma oxidation is indicated by JP,61-174376,A. However, in the case of La Stampa of nickel, Cu, and aluminum, unless just this oxide reforming layer is not enough as the improvement in adhesive strength with a DLC thin film and it uses together with the predetermined substrate layer of this invention, sufficient improvement in a life is unrealizable.

[0011] As above-mentioned, by this invention, improvement in a life just with a sufficient substrate layer is not attained, but the large improvement in a life realizes it only according to concomitant use with the oxide reforming layer of this invention, and a substrate layer. This improvement in a life is distinct from the data of the below-mentioned example, and can be said to be that in which the improvement effectiveness in a life of an oxide reforming layer and a substrate layer appeared in multiplication in nickel, aluminum, and Cu.

[0012]

[Elements of the Invention] Hereafter, the concrete configuration of this invention is explained to a detail.

[0013] Although the La Stampa body is usually a product made from nickel, the metal base in a laminated structure, i.e., the twist concrete target, of this invention, you may be aluminum and Cu, and they are nickel, aluminum, and Cu by the grand total further 30wt(s)% You may contain above.

[0014] Even if there are few these La Stampa bodies, an oxide reforming layer is prepared in a metal mold clamp face. An oxide reforming layer is the front face of the La Stampa body to 0.5nm - 1 micrometer. It is 1nm - 0.3 micrometers more preferably. It is 5nm - 0.2 micrometers especially. It is the depth and is 20at%. It is 20at(s)% from the amount of oxygen presentations of the above to a stoichiometric composition oxide, or it. It is desirable to exist as a field of an adult oxygen content to extent. When too thin, there is no efficiency, and if too thick, the property of the La Stampa body will be affected. What is necessary is just to check distribution of such oxygen of the depth direction using Auger analysis or XPS (X-ray probe spectral analysis).

[0015] In order to form an oxide reforming layer, thermal oxidation, plasma oxidation, an ion implantation, etc. may use any. For example, what is necessary is just to carry out as follows in nickel base. First, what is necessary is just to heat nickel base at about 300-600 degrees C in air for about 10 to 100 hours in thermal oxidation. At this time, a front face oxidizes and carries out melanism. Moreover, for performing plasma oxidation, nickel base is put in into a plasma asher, and it is O₂. It puts in and they are the RF power sources 100-2000W at the pressure of 0.05 - 1Torr extent. What is necessary is just to oxidize about 5 to 60 minutes with the injection power of extent. In order to perform an ion implantation furthermore, nickel base is put into ion implantation equipment, and it is O₂. 20-250keV What is necessary is to accelerate to extent and just to oxidize the front face of nickel.

[0016] A substrate layer is formed on the oxide reforming layer containing such a metallic oxide. A substrate layer contains one or more sorts of Si, Ti, Ta, Mo, and W. the content of these elements -- the grand total -- 25at(s)% in a substrate layer the above -- especially -- 30 - 100at% it is -- things are desirable.

[0017] as the substrate layer presentation containing such an element -- Si, SiC, amorphous hydrogenation silicon a-Si:H, and SiO₂ etc. -- TiN_x(es), such as Si-C-H like CVD film, such as SiO_x, for example, a tetramethoxy silane etc., SiN_x of a Si-C-O-H compound and Si₃N₄ grade, Ti and TiO₂, and TiN, Ta and Ta₂O₅, Mo, W, WC, etc. can be mentioned. And a substrate layer is 0.02-5 micrometers in order to give the efficiency. It is 0.05-3 micrometers more preferably. Considering as thickness is desirable. A spatter, a CVD method, a spraying process, and the ion plating method can be used for formation of a substrate layer.

[0018] A DLC thin film is formed on such a substrate layer. A DLC thin film is a high degree-of-hardness carbon film which excited the hydrocarbon, and was disassembled and obtained. as a hydrocarbon -- CH₄, C two H₆, and C three H₈ etc. -- saturated hydrocarbon, C two H₄, C three H₆, and C two H₂ etc. -- any of unsaturated hydrocarbon may be used.

[0019] Although it is desirable to use the ionization vacuum deposition indicated by the plasma-CVD method indicated by JP,4-41672,A etc., JP,1-234396,A, 1-234397, 2-196093, etc. in order to disassemble a hydrocarbon for example, the heat filament method, a spatter, ion beam vacuum deposition, a heat CVD method, etc. may be used, and these details are indicated by P73 grade of a diamond thin film technology (united engineering center issue). in addition, the plasma in a plasma-CVD method -- a direct current and an alternating current -- you may be any and it is possible from several Hz to microwave as an alternating current. Moreover, the ECR plasma given in a diamond thin film technology is also usable.

[0020] Thus, in case active species and the hydrocarbon more preferably disassembled into ion are deposited, it is desirable to impress negative bias voltage to the non-deposit as a substrate. A direct current or an alternating current (for example, 50Hz - 2.45GHz) is sufficient at bias voltage. The electron in the plasma adheres to a front face, and the electrode which furthermore impressed the electrical potential difference serves as a negative electrical potential difference. This can be called self-bias electrical potential difference, and this can also be used. Namely, what is necessary is to use the self-bias generated in the electrode which impressed the power source, and just to impress the power source of a direct current or an alternating current to the electrode insulated electrically. this approach -- for example, this invention persons M.Nakayama et al and Journal of the Ceramic Society of Japan lin.Edition Vol 98 607-609 (1990) etc. -- it is indicated by the detail.

[0021] It is -50--2000V about bias voltage. A refractive index n changes by making it change in the

range. As for 1.8 to about 2.4, and an extinction coefficient k , 0-0.02 (all are the wavelength of 632.8nm) are [the refractive index of the DLC thin film to be used] desirable.

[0022] Thus, although the obtained DLC film is macroscopically amorphous, it has association near a diamond microscopically. And it has high Vickers hardness H_v . As for H_v , in this invention, it is desirable that it is 800-8000. In addition, the amount of H in the DLC film (the amount of CH_2 and CH_3 which are measured from FTIR. an amount is usually about $0.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$) About this, they are this invention persons. M.Nakayama et al and Japanese Journal of Applied Physics Vol.30 L924-L926 (1991) It is explained. In such DLC film, one or more sorts, such as a metallic element, for example, Fe, Co, nickel, aluminum, Cu, Ti, Cr, Mn, Mo, Ta, etc., and Si, N, B, P, O, F, are a total of 35 at(s)%. You may contain below. These can be introduced into a DLC thin film using various organometallic compound, silane compound, siloxane compound, ammonia, amine compound, NO_x and O_2 , CO_2 , and hydrocarbon fluoride, SiF_4 , phosphoretted hydrogen, diboron hexahydride, etc. Moreover, a metal can also be introduced into the film from an electrode material. It is possible to control a refractive index also by these additives, and metal mixing is effective in order to enlarge especially a refractive index.

[0023] The thickness of a DLC thin film is 0.1-10 micrometers. The range, especially 0.2-2 micrometers It is desirable that it is the range.

[0024]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

[0025] La Stampa with a thickness [of nickel, Cu, and aluminum] of 0.3mm was prepared. The following oxidation treatment was carried out to this La Stampa body.

[0026] 1) When thermal oxidation nickel La Stampa was heated at 500 degrees C among air for 60 hours, the front face oxidized and carried out melanism. an oxide reforming layer -- O 50at% it is -- the thickness -- 650A it was . Heat treatment temperature was changed, and nickel was changed to aluminum and Cu, and the thickness of an oxide reforming layer (O 45at%) was changed.

[0027] 2) Put plasma oxidation nickel La Stampa into a plasma asher, and it is O_2 . It puts in and is RF power-source 500W at the pressure of 0.5Torr(s). Plasma oxidation was supplied and carried out for 10 minutes. a front face -- oxidizing -- melanism -- carrying out -- an oxide reforming layer -- O 54at% it is -- the thickness -- 300A it was .

[0028] 3) Put nickel La Stampa into ion-implantation ion implantation equipment, and it is O_2 . They are 120keV(s) about gas. It accelerated and the front face of nickel was oxidized. an oxide reforming layer - - O 55at% it is -- the thickness -- 2000A it was .

[0029] Furthermore, the following layer was formed as a substrate layer.

[0030] 1) Si spatter film Si was used as the target, and the spatter was carried out by RF300W and 0.05Torr for 10 minutes, using Ar as sputtering gas. the thickness of Si spatter film -- 0.3 micrometers it was .

[0031] 2) It is SiH_4 to an a-si:H film CVD system. 10SCCM installation is carried out and it is RF200W at the conditions of 0.1Torr. It impressed and membranes were formed for 30 minutes. alpha-Si:H thickness -- 0.11 micrometers it was .

[0032] 3) Carry out 5SCCM installation of the tetramethoxy silane at a Si-C-O-H film CVD system, and it is RF100W at the conditions of 0.05Torr. It impressed and membranes were formed for 10 minutes. the Si-C-O-H film -- 0.25 micrometers it was .

[0033] 4) TiO_2 Spatter film TiO_2 It considered as the target and the spatter was carried out by RF250W and 0.02Torr for 30 minutes, using Ar as sputtering gas. thickness -- 0.4 micrometers it was .

[0034] 5) Ta $2O_5$ Spatter film Ta $2O_5$ It considered as the target and the spatter was carried out by RF300W and 0.025Torr for 25 minutes using sputtering gas Ar. Ta $2O_5$ The thickness of the spatter film was 0.35 micrometers.

[0035] 6) Mo spatter film Mo was used as the target, and the spatter was carried out by RF350W and 0.025Torr for 40 minutes using sputtering gas Kr. the thickness of Mo spatter film -- 1 micrometer it was .

[0036] 7) WC spatter film WC was used as the target, and the spatter was carried out by RF200W and

0.03Torr for 20 minutes using sputtering gas Ar. WC spatter film -- 0.4 micrometers it was .

[0037] Moreover, the following were formed as DLC film.

[0038] 1) DLC ICH4 It considers as a raw material, 10SCCM installation is carried out, and it is reaction pressure 0.05Torr and RF500W. At conditions, it is DC-bias-500V to a substrate. Membranes were formed for 30 minutes, impressing. a refractive index 2.28 -- the DLC film of Hv3200 -- thickness -- 0.5 micrometers it was .

[0039] 2) DLC IIC two H4 It considers as a raw material, 10SCCM installation is carried out, and it is RF600W at reaction pressure and 0.025Torr. It impressed. self-bias -700V it was . The sample was placed on the substrate which impresses RF and membranes were formed for 40 minutes. a refractive index 2.32 -- the DLC film of Hv4500 -- thickness -- 2 micrometers it was .

[0040] 3) DLC III ionization vacuum deposition is used, and it is 25A to a filament. A sink and CH4 5SCCM are introduced for a current, and it is DC-bias-600V at pressure 0.1Torr. It impressed and membranes were formed for 30 minutes. a refractive index -- 2.35 -- the DLC film of Hv5000 -- thickness -- 1 micrometer it was .

[0041] Various La Stampa was obtained combining these oxides reforming layer, a substrate layer, and a DLC thin film, as shown in Table 1. Obtained La Stampa was included in the injection-molding equipment for magneto-optic-disk substrates, and injection molding of a polycarbonate was repeatedly performed at the injection-molding pressure of 340kg/cm², and the temperature of 400 degrees C. The optical MAG film of TeFeCo was formed to the molding substrate, and it gazed at the defect who **** to a substrate. A defect shows a ***** shots per hour in Table 1 generating.

[0042]

[Table 1]

表 1

基材 本体	酸化物改質層 膜厚 (A)	酸化法	下地層 材質	下地層 膜厚 (A)	DLC 層厚 (μm)	Hv	n	耐ショット数 (枚)
Ni	300	プラズマ	Si	3000	0.5	3200	2.28	100万超
Cu	500	プラズマ	Si	3000	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	300	プラズマ	Si	10000	2.0	4500	2.32	100万超
Al	150	プラズマ	Si	3000	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	650	熱	Si	3000	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	300	プラズマ	Si	3000	1.0	5000	2.35	100万超
Ni	2000	イオン注入	Si	3000	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	300	プラズマ	a-Si:H	1100	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	300	プラズマ	Si-C-O-H	2500	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	300	プラズマ	TiO ₂	5000	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	300	プラズマ	Ta ₂ O ₅	3500	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	300	プラズマ	Mo	10000	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	300	プラズマ	WC	4000	0.5	3200	2.28	100万超
Ni	—	—	—	—	0.5	3200	2.28	6万
Ni	300	プラズマ	—	—	0.5	3200	2.28	10万
Ni	—	—	Si	3000	0.5	3200	2.28	12万

[0043] A very high synergism is clear from the result shown in Table 1 in concomitant use with an oxide reforming layer and a substrate layer. In addition, when various metallic elements, Si, N, B, P, O, F, etc. were introduced into the DLC film, the result equivalent to the above was obtained.

[Translation done.]